

SURFACE REFORMED SYNTHETIC RESIN MATERIAL AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP4259381 (A)

Publication date: 1992-09-14

Inventor(s): KAWAKAMI HIROSHI; ENDO TAKESHI; IKEDA TOMIKI; KANAZAWA AKIHIKO

Applicant(s): NIPPON CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08J7/16; C23C18/16; C23C18/20; C23C18/31; C08J7/00; C23C18/16; C23C18/20; C23C18/31; (IPC1-7): C08J7/16; C23C18/20; C23C18/31

- European:

Application number: JP19910044137 19910214

Priority number(s): JP19910044137 19910214

Abstract of JP 4259381 (A)

PURPOSE: To form a good electroless plating film by a photopolymn. operation without subjecting the surfaces of various kinds of synthetic resins to an etching pretreatment required in the prior technique.

CONSTITUTION: This surface reformed synthetic resin material is constituted by depositing the complex of noble metal ions on a polymer formed by graft polymn. of the surface of the synthetic resin by a photopolymn. method, or further forming the electroless plating film on this surface. An example of the process is to bring a polypropylene resin into contact with an acetone soln. of acrylamide and bezonphenone and to irradiate the resin with a high-pressure mercury vapor lamp for 5 to 120 minutes and then to immerse the resin into an aq. palladium chloride soln. The resin is then immersed into an electroless nickel plating bath and is subjected to washing and drying treatments, by which the dense, uniform and firm plating film is formed.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-259381

(43)公開日 平成4年(1992)9月14日

(51)Int.Cl.⁵

C 23 C 18/20

C 08 J 7/16

C 23 C 18/31

識別記号

府内整理番号

8414-4K

7258-4F

8414-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-44137

(22)出願日

平成3年(1991)2月14日

(71)出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72)発明者 川上 浩

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化
学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 遠藤 剛

神奈川県横浜市西区宮ヶ谷54-13

(72)発明者 池田 富樹

神奈川県横浜市港南区日野南4-29-5-
505

(74)代理人 弁理士 高畠 正也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面改質した合成樹脂材料とその製造方法

(57)【要約】

【構成】 合成樹脂の表面を光重合法でグラフト重合させた重合体に、貴金属イオンの錯体を担持させ、または更にその表面に無電解めっき皮膜を形成して表面改質した合成樹脂材料。製法例として、アクリルアミドとベンゾフェノンのアセトン溶液にポリプロピレン樹脂を接触させ、高圧水銀灯を5~120分間照射し、塩化ララジウム水溶液に浸漬する。ついで無電解ニッケルめっき液に浸漬して水洗、乾燥処理すると、緻密で均一強固なめっき皮膜が形成される。

【効果】 各種合成樹脂の表面に従来技術で必要とされているエッチング前処理を施すことなく、光重合操作によって良好な無電解めっき皮膜を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂の表面を光重合法によりグラフト重合させて生成した重合体に、貴金属イオンの錯体を担持してなることを特徴とする表面改質した合成樹脂材料。

【請求項2】 請求項1の表面改質した合成樹脂材料の表面に、無電解めっき皮膜を形成してなることを特徴とする表面改質した合成樹脂材料。

【請求項3】 基材合成樹脂の表面にラジカル重合性モノ不飽和単量体、光増感剤、溶剤からなる光重合性組成物を接触させたのち、活性光線を照射して該単量体を合成樹脂表面にグラフト重合させ、ついで貴金属塩の水溶液に浸漬して合成樹脂表面に貴金属イオンの錯体を形成させることを特徴とする表面改質した合成樹脂材料の製造方法。

【請求項4】 請求項3で表面改質した合成樹脂材料を無電解めっき液に浸漬してめっき皮膜を形成することを特徴とする表面改質した合成樹脂材料の製造方法。

【請求項5】 ラジカル重合性モノ不飽和単量体が、アクリルアミド、アクリル酸、メタアクリルアミド、メタアクリル酸およびその誘導体、N-ビニルピロリドンから選ばれた1種以上のものである請求項3又は4記載の表面改質した合成樹脂材料の製造方法。

【請求項6】 ラジカル重合性モノ不飽和単量体としてアクリルアミドを用いて合成樹脂表面にグラフト重合させたのち、アミド基を還元してアミノ基に転化させる請求項3又は4記載の表面改質した合成樹脂材料の製造方法。

【請求項7】 ラジカル重合性モノ不飽和単量体としてアクリルアミドを用いて合成樹脂表面にグラフト重合させたのち、アミド基を加水分解してカルボキシル基に転化させる請求項3又は4記載の表面改質した合成樹脂材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学的に表面改質した合成樹脂材料とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高分子工業の発展に伴って、電子、家電、自動車、車両、化学、機械など多様な分野で高分子材料が汎用されている。さらに表面の物理特性、電気特性等を改善するために、無電解めっきや電気めっきにより金属被覆を施した材料の利用が増加している。

【0003】 従来、合成樹脂に無電解めっきする際には、一般に予備処理として脱脂洗浄後に化学的なエッティング処理を施して合成樹脂材料を親水化すると共に表面を粗化し、ついで触媒化処理により密着性のよい貴金属皮膜を表面に被覆する方法が採られている。ところが、この予備処理方法によって密着性に優れ且つ実用に耐えるめっき皮膜を形成することができる合成樹脂材料は、

例えばABS樹脂などその種類は極く限られている。

【0004】 したがって、その他の樹脂材料にあっては、酸またはアルカリに可溶な微細粒子を予め合成樹脂中に埋め込み、化学エッティング時に微細粒子を溶出させることにより樹脂面に凹凸をつけてめっき皮膜の密着性を向上させるグレードと称する処理や、化学エッティング前に一層粗化が進行するように有機溶媒等によってプレエッティング処理する等の手段が講じられているのが現状である。

10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のような化学エッティング処理には、通常、腐食性の高い濃厚なクロム酸-硫酸混液が使用されるため、作業環境、廃液処理の観点からは好ましい処理方法とは言えない。そのうえ、化学エッティング処理後におこなわれる塩化第一錫による活性化処理、引き続く塩化パラジウムによる触媒化処理など、無電解めっき前における一連の予備処理工程は操作が煩雑であるのみならず、合成樹脂材料の表面に巨大分子状の触媒核が沈着するため、無電解めっき時に析出する金属粒子が粗くなつて緻密で平滑な密着性のよい金属皮膜層が得られ難い問題がある。

【0006】 本発明は、合成樹脂に無電解めっきを施す場合に、従来技術で不可欠とされている問題点の多い予備処理を必要とせず、新規かつ簡便な方法で緻密かつ密着性に優れる無電解めっき皮膜により表面改質された合成樹脂材料とその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明による表面改質した合成樹脂材料は、合成樹脂の表面を光重合法によりグラフト重合させて生成した重合体に、貴金属イオンの錯体を担持してなる改質構造、および前記の表面改質した合成樹脂材料の表面に無電解めっき皮膜を形成してなる改質構造を構成上の特徴とする。

【0008】 また、本発明による表面改質した合成樹脂材料の製造方法は、基材合成樹脂の表面にラジカル重合性モノ不飽和単量体、光増感剤、溶剤からなる光重合性組成物を接触させたのち、活性光線を照射して該単量体を合成樹脂表面にグラフト重合させ、ついで貴金属塩の水溶液に浸漬して合成樹脂表面に貴金属イオンの錯体を形成させるプロセス、および前記の表面改質した合成樹脂材料を無電解めっき液に浸漬してめっき皮膜を形成するプロセスを構成的特徴とするものである。

【0009】 本発明に適用できる基材合成樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂、フェノール、エポキシ、ポリイミド等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。これら基材合成樹脂の形状については特に限定はないが、多くの場合フィルムまたは板状のものが用いられる。

【0010】前記の基材合成樹脂に接触させる光重合性組成物のうち、ラジカル重合性モノ不飽和單量体（以下、「モノマー」という。）は、例えばアクリルアミド、アクリル酸、メタアクリルアミド、メタアクリル酸およびその誘導体等のアクリロイル基を有するモノマーおよびN-ビニルピロリドンから選択され、それぞれ単独または2種以上を混合して使用に供される。該モノマーの光重合性組成物中に占める割合は10～90重量%，好ましくは20～60重量%の範囲である。この割合が10重量%未満では基材合成樹脂の表面に緻密なグラフト反応をおこなうことができず、他方、90重量%を越えるとグラフト重合反応が不十分となる虞れがある。

【0011】光重合性組成物を構成する光増感剤は、合成樹脂の表面から水素を引き抜いてグラフト活性点を形成させる機能成分で、ベンゾフェノン、キサントン、アセトフェノンおよびそれらの誘導体が使用される。該光増感剤の光重合性組成物中に占める割合は0.1～30重量%，好ましくは1～10重量%の範囲である。この割合が0.1重量%を下廻るとグラフト重合が起こらず、一方、10重量%を越えると重合反応における停止反応が多くなって、光重合性組成物の脆弱な皮膜が形成されるので好ましくない。

【0012】光重合性組成物に使用される溶剤は、モノマーおよび光増感剤を均一に分散溶解するに必要な量であればよく、アセトン、ベンゼン、アセトニトリル、DMSO等が適用される。光重合性組成物には、上記成分のほか、必要に応じて増粘剤、各種の添加剤を配合することができる。

【0013】上記の成分組成からなる液状の光重合性組成物は基材合成樹脂の表面に接触させ、この系に活性光線を照射して合成樹脂表面にモノマーをグラフト重合させる。活性光線の好適な照射時間は、5秒から120分間である。なお、この際に窒素ガス等の不活性雰囲気内で活性光線を照射すると、照射時間の短縮化が図れる。活性光線の光源には、例えば蛍光灯、低圧水銀灯、高圧水銀灯、水素放電灯、金属ハライド灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、タンクスティン白熱灯、太陽光線など200～500nm範囲の波長を発生させるものが用いられる。また、光重合に際し、基材合成樹脂の特定部分のみに活性光線を照射し、ついで非重合部分を溶解除去することによって照射部分のみを局部的にグラフト重合させるパターン化表面処理をおこなうことも可能である。

【0014】モノマーとしてアクリルアミドを用いる場合には、基材合成樹脂の表面にグラフト重合させたのち、通常の方法で末端アミド基を還元してアミノ基に転化させ、あるいは末端基を加水分解してカルボキシル基に転化させることもできる。

【0015】グラフト重合操作を終了した基材合成樹脂は、洗浄したのち貴金属水溶液に浸漬し、貴金属イオンを基材表面に錯化担持させて固定する。貴金属イオンと

しては、金、銀、パラジウム、銅があり、それぞれの可溶性塩類が好適に使用される。貴金属塩の水溶液濃度には特に規制はなく、取扱いおよび経済的に都合のよい濃度に設定すればよい。この段階において、基材合成樹脂の表面に結合したグラフトポリマー末端基の-COOH、-CONH₂、-NH₂、-OH基等は貴金属を錯化し、その機能で化学的に強固かつ均質な貴金属担持層が形成される。

【0016】上記の工程で貴金属イオンの錯体を担持させて表面改質した合成樹脂材料に更に無電解めっきを施すためには、処理済みの材料を無電解めっき液に浸漬する方法が採られる。使用する無電解めっき液は、めっき金属塩、還元剤、キレート剤およびpH調整剤等の薬剤成分で構成された水溶液で、従来から知られている組成のめっき液と格別な相違はない。

【0017】めっき金属塩としては、ニッケル、銅、コバルト、銀、金などの可溶性塩類が代表的なもので、これらの1種以上に必要に応じ合金成分となる亜鉛、マンガン等の可溶性塩を添加して使用される。還元剤には、例えば次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、ヒドラジン、ホルマリン等が用いられる。また、pH調整剤は、めっき金属と還元剤との関係で適正なpH範囲があるため、この調整をおこなうための適宜な薬剤が使用される。その他、必要により界面活性剤を配合することもできる。

【0018】めっき処理は、常法に従い上記組成の無電解めっき液に常温または加温下で材料を浸漬することによっておこなわれる。このようにして形成されためっき皮膜は、貴金属イオンの錯体が担持された合成樹脂面に緻密で密着性よく被覆された膜層となる。

【0019】

【作用】本発明による表面改質した合成樹脂材料は、合成樹脂の表面にグラフト重合した金属キレート能を有するポリマーに貴金属イオンが錯化担持された形態を呈している。かかる改質合成樹脂材料は、それ自体として貴金属イオンに基づく強力な抗菌機能を備えているため抗菌性が要求される分野に使用することができる。さらに前記の材料に無電解めっき皮膜を形成して表面改質した合成樹脂材料は、錯化担持されているグラフトポリマーとメッキ層との密着性改善作用により特別な予備処理を施すことなしに強固かつ均質な金属めっき層として形成されている。

【0020】また、本発明の製造方法に従えば、基材合成樹脂の表面に光重合性組成物を接触させて光照射することにより、ラジカル重合性モノ不飽和單量体成分が重合してグラフトポリマーが生成する。該ポリマーは必要に応じて還元または加水分解処理することにより-COOH、-CONH₂、-NH₂、-OHなどの末端基が生成するため、貴金属塩水溶液に浸漬すると速やかに貴金属イオンを錯化し、この作用で樹脂表面に強固かつ均

5

一に担持される。さらに前記処理後の合成樹脂を無電解めっき液に浸漬すると、グラフトポリマー末端基の錯化作用により緻密状態で樹脂表面に存在している原子状の貴金属イオンが触媒核となって良好なめっき皮膜が形成される。

【0021】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例1

アクリルアミド7.11g、ベンゾフェノン1.82gをアセトンに溶解した液(50ml)をポリプロピレン樹脂フィルムに接触させ、フィルムを通して下方4cmの距離から高圧水銀灯(300W)を5~120分間に亘り照射した。引き続き水とアセトンで洗浄処理したのち、室温下において0.1g/lの塩化パラジウム水溶液に4分間浸漬し水洗した。このようにして、パラジウムイオンをキレート担持したグラフト化アクリルアミドポリマーによって被覆されたポリプロピレン樹脂フィルムを得た。

【0022】ついで、90℃に加温した無電解ニッケルめっき液(硫酸ニッケル25g/l、次亜リン酸ナトリウム25g/l、クエン酸ナトリウム13g/l、酢酸ナトリウム15g/l、pH5)に5分間浸漬処理し、水洗、乾燥してニッケルめっき皮膜を施したポリプロピレン樹脂フィルムを得た。このようにして表面改質したポリプロピレン樹脂フィルムにつき、めっき皮膜の外観、被覆率および密着性を評価し、その結果を高圧水銀灯の照射時間と対比させて表1に示した。

【0023】なお、評価の方法は下記によった。

(1) 外観

めっき表面の平滑性を目視により観察した。評価は5段階に分け、最良を5、最悪を1とした。

(2) 被覆率

めっき皮膜の被覆率を目視により評価した。評価は5段階に分け、全面めっき皮膜で覆われているものを5、全くめっきされていないものを1とした。

(3) 密着性

めっき面にセロファンテープを圧着したのち、一気に引き剥がし、試料面に残存しためっき皮膜の面積比を顕微鏡により観察した。評価は5段階に分け、剥離がないものを5、全面剥離したものを1とした。

【0024】

表1

照射時間(分)	外観	被覆率	密着性
5	5	5	3

	6			
	10	30	60	120
	5	3	2	1
	5	5	5	5
	4	5	5	5

【0025】実施例2

N-ビニルピロリドン5.56g、ベンゾフェノン0.91gをアセトンに溶解した液(25ml)をポリプロピレン樹脂フィルムに接触させ、フィルムを通して下方4cmの距離から高圧水銀灯(300W)を30~120分間に亘り照射した。照射後、流水中に一夜浸漬して乾燥したのち、実施例1と同一条件で塩化パラジウム水溶液に浸漬処理してパラジウムイオンをキレート担持したグラフト化ポリ-N-ビロリドンによって被覆されたポリプロピレン樹脂フィルムを得た。次いで、この改質フィルムに実施例1と同一条件にて無電解ニッケルめっきを施した。めっき被覆した材料につき、実施例と同様にして外観、被覆率および密着性を評価し、結果を表2に示した。

【0026】

表2

照射時間(分)	外観	被覆率	密着性
30	5	5	2
60	5	5	2
90	5	5	3
120	3	5	4

【0027】実施例3

【0027】実施例3

アクリル酸3.60g、ベンゾフェノン0.91gをアセトンに溶解した液(25ml)をポリプロピレン樹脂フィルムに接触させ、フィルムを通して下方4cmの距離から高圧水銀灯(300W)を20~120分間に亘り照射した。照射後、アセトン、メタノール、水で洗浄し乾燥したのち、実施例1と同一条件で塩化パラジウム水溶液への浸漬処理を施してパラジウムイオンをキレート担持したグラフト化ポリアクリル酸によって被覆されたポリプロピレン樹脂フィルムを得た。次いで、この改質フィルムに実施例1と同一条件で無電解ニッケルめっき処理を施した。処理後の材料につき、実施例1と同様にして外観、被覆率および密着性を評価し、結果を照射時間と対比させて表3に示した。

【0028】

表3

照射時間(分)	外観	被覆率	密着性
20	5	1	4

	7		
30	5	1	5
60	5	1	1
120	5	4	5

【0029】実施例4

アクリルアミド7.11g、ベンゾフェノン1.82gをアセトンに溶解した液(50ml)にポリプロピレン樹脂フィルムを接触させ、フィルムを通して下方4cmの距離から高圧水銀灯(300W)を5~120分間に亘り照射した。照射後、水、アセトンで洗浄したのち、10%苛性ソーダ水溶液中で一夜攪拌し、水洗、乾燥した。ついで実施例1と同一条件で塩化パラジウム水溶液への浸漬処理および無電解めっき処理を施した。このようにして表面改質した樹脂材料につき、実施例1と同様にして外観、被覆率および密着性の評価をおこない、結果を照射時間と対比させて表4に示した。

【0030】

表4

照射時間(分)	外観	被覆率	密着性
5	4	5	1
10	4	5	5
30	4	5	5
60	4	5	5
120	4	5	5

【0031】実施例5

アクリルアミド7.11gとベンゾフェノン1.82gをアセトンに溶解した液(50ml)をポリプロピレン樹脂フィルムに接触させ、フィルムを通して下方4cmの距離から高圧水銀灯(300W)を5~120分間に亘り照射した。照射後、水、アセトンで洗浄したのち、リチウムアルミニウムハイドライド2gをテトラヒドロフラン60mlに溶解した液中に10時間還流し、水洗、乾燥した。ついで、実施例1と同一条件で塩化パラジウム水溶液への浸漬処理および無電解ニッケルめっき処理を施した。このようにして表面改質した樹脂材料につき、実施例1と同様にして外観、被覆率および密着性を評価し、その結果を照射時間と対比させて表5に示した。

【0032】

10

表5

照射時間(分)	外観	被覆率	密着性
5	3	1	5
10	4	1	4
30	3	1	5
60	3	3	5
120	3	3	5

【0033】比較例

ジペンテン60%、ノニルフェニルアルキルエーテル系界面活性剤5%、水35%からなる乳化溶液を80°Cに加温し、ポリプロピレン樹脂フィルムを20分間浸漬したのち、60°Cの温水で4分間湯洗した。ついで、クロム酸400g/l、硫酸400g/lからなる組成のエッティング溶液を70°Cに加温し、15分間浸漬処理した。水洗後、0.5g/lの塩化第一錫水溶液に10分間浸漬し、水洗後、さらに0.1g/lの塩化パラジウム溶液に10分間浸漬して水洗した。このようにしてエッティング前処理をおこなった樹脂材料面に、実施例1と同一条件により無電解ニッケルめっきを施した。このようにして表面改質した樹脂材料のめっき皮膜につき、実施例1と同様にして外観、被覆率および密着性を評価し、結果を表6に示した。

【0034】

20

表6

外観	被覆率	密着性
3	5	2

【0035】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば各種合成樹脂の表面に貴金属イオンを均質に担持させて表面改質した合成樹脂材料、さらにその表面を無電解めっき皮膜により強固かつ密着性よく被覆して表面改質した合成樹脂材料を提供することができる。また、上記の合成樹脂材料は本発明プロセスの光重合操作を適用することによって、従来技術で必要なエッティング前処理を施すことなしに良好なめっき皮膜を円滑に形成することが可能となる。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 金澤 昭彦

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化
学工業株式会社研究開発本部内